

3DAP 研究高碳高合金钢深冷处理过程的 C 偏聚行为*

谢 尘 吴晓春 闵 娜 沈贇靓

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘 要 将高碳高合金钢 SDC99 分别在 1030 °C 奥氏体化 30 min 后油淬、在 -196 °C 液氮中深冷处理 8 h 及 210 °C 回火 2 h。采用三维原子探针(3DAP)技术分析了淬火态、深冷态、回火态 C 原子的空间分布; 用 XRD 研究了 3 种热处理状态下马氏体轴比、马氏体中含 C 量的变化; 用 SEM 原位观察深冷前后碳化物的形貌。结果表明, C 原子在深冷处理过程中偏聚于马氏体孪晶界, 形成厚度为 5~10 nm 的偏聚区。210 °C 低温回火过程中, C 进一步偏聚形成富 C 相或与合金原子形成 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

关键词 高碳高合金钢, 深冷处理, C 偏聚, 碳化物形貌, 三维原子探针(3DAP)

中图法分类号 TG142.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2015)03-0325-08

CARBON SEGREGATION BEHAVIOR OF HIGH-CARBON HIGH-ALLOY STEEL DURING DEEP CRYOGENIC TREATMENT USING 3DAP

XIE Chen, WU Xiaochun, MIN Na, SHEN Yunliang

School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072

Correspondent: WU Xiaochun, professor, E-mail: xcwu@staff.shu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51171104)

Manuscript received 2014-08-02, in revised form 2015-01-06

ABSTRACT Deep cryogenic treatment (DCT) is a supplement to conventional heat treatment, which usually involves cooling the material to liquid nitrogen temperature around -196 °C for a given soaking time and then heating back to the room temperature. As claimed in many pioneering researchers, DCT can evidently improve the hardness and wear resistance of high-carbon high-alloy steel and has been widely used to die steels, cutting tools, carburizing steels and barrels. The improvement of mechanical properties by DCT can be attributed to the transformation from retained austenite to martensite, the fine dispersion of nanoscale carbide precipitate and the removal of residual stresses. However, the nanoscale carbide precipitate is still lack of evidence and the interpretation of carbon segregation behavior during DCT is still unconvincing. In this work, the high-carbon high-alloy steel SDC99 is first austenized at 1030 °C for 30 min and then immersed in liquid nitrogen for 8 h and finally tempered at 210 °C for 2 h. The spatial distributions of carbon atom and alloy element concentration in quenched, DCT treated and tempered samples are analyzed by three dimensional atom probe (3DAP), respectively. In addition, the axial ratio and carbon content of martensite are studied using XRD and the carbide morphology before and after DCT are also observed in situ by SEM. The results indicate that after quenching from 1030 °C to room temperature, the volume fraction of retained austenite in SDC99 is about 21.1%. The retained austenite is soft and unstable which can easily transfer to martensite at lower temperatures. Carbon atoms will segregate slightly due to self-tempering. However, other alloy atoms do not segregated with carbon atoms. After quenching from 1030 °C to room temperature and then cooling in nitrogen for 8 h, the volume fraction of retained austenite in SDC99 will decrease to 7.4%. Carbon atoms will segregate along the twin boundary of martensite and form a segregation area with a thickness about 5~

* 国家自然科学基金资助项目 51171104

收到初稿日期: 2014-08-02, 收到修改稿日期: 2015-01-06

作者简介: 谢 尘, 女, 1986 年生, 博士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00430

10 nm. There is no carbide precipitate after DCT. Furthermore, carbon atoms segregate again during heating up back to room temperature from $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. After tempering at $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h, the volume fraction of retained austenite is almost 5.4%. Both carbon and alloy atoms will segregate during tempering at $210\text{ }^{\circ}\text{C}$. With the increase of tempering time, the carbon segregation will aggravate and result in a C-rich phase or form the $M_{23}C_6$ carbide combined with other alloy element. This is one of the main reasons increasing the wear resistance of tool steels.

KEY WORDS high-carbon high-alloy steel, deep cryogenic treatment (DCT), carbon segregation, carbide morphology, 3DAP

深冷处理(deep cryogenic treatment, 简称 DCT)是指将工件置于 $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的低温环境中(通常是液氮)保温从而改善其硬度、耐磨性、尺寸稳定性的热处理工艺. 该工艺可使工模具钢、轴承钢、渗碳钢、高速钢等高碳高合金钢的耐磨性显著提高, 然而其微观机理仍未澄清, 目前已成为国内外研究的热点之一^[1]. 明确深冷过程对碳化物析出的影响是研究其耐磨性能提高机制的关键. Huang 等^[2]统计了深冷处理前后 M2 高速钢的碳化物尺寸分布, 发现碳化物粒径由深冷前的 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 减小至深冷后的 $0.6\text{ }\mu\text{m}$. Das 等^[3]用扫描电镜分析了 D2 钢深冷后碳化物的尺寸和分布等. Meng 等^[4]用透射电镜观察了 Fe-12Cr-Mo-V-1.4C 深冷后的碳化物, 认为马氏体晶格的膨胀和收缩促使细小的 η -碳化物析出. Li 等^[5-8]用内耗方法研究了深冷处理对冷作模具钢 Snoek 峰和 SKK 峰的影响, 认为深冷处理使 C 原子与位错的相互作用增强. 目前的研究均支持深冷处理促进纳米级碳化物析出的观点, 然而, C 原子扩散能力随温度降低而指数型下降, 通常认为 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下 C 原子不能移动^[9], 这就无法解释深冷处理后碳化物析出现象. 此外, 上述检测手段对于分析深冷过程析出的纳米级碳化物而言不够精确、直观, 需要采用更为精密的设备直接观察深冷过程中的碳偏聚.

三维原子探针(3DAP)可以给出样品在纳米尺度空间中不同化学元素原子的分布, 是目前最微观

并且分析精度最高的分析技术之一. Zhu 等^[10]对 Fe-Ni-C 合金及 AISI 4340 (40CrNi2Mo)合金钢低温回火过程中的 C 偏聚进行了研究, 首次展示了该富 C 区及微尺度缺陷处的三维结构. Wilde 等^[11]用 3DAP 研究了 3 种不同含 C 量的低碳钢样品在 $1000\sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 淬火后室温时效的 Cottrell 气团. 刘庆东等^[12-14]研究了回火马氏体中合金碳化物的形核、长大、粗化过程. 由此可见, 三维原子探针可直观展示出纳米级析出相的微观形貌. 但目前高碳高合金钢深冷处理过程中 C 偏聚行为的 3DAP 表征未见报道. 因此, 本工作结合 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM), 用 3DAP 研究一种高碳高合金钢在淬火、深冷及回火过程中 C 原子的空间分布, 探讨组织演变和 C 的扩散、偏聚、析出过程, 探讨深冷处理过程 C 偏聚/碳化物沉淀机制.

1 实验方法

实验采用本课题组自主开发的高强韧性冷作模具高碳高合金钢 SDC99, 其化学成分(质量分数, %)为: C 0.83, Si 0.57, Mn 0.51, Cr 9.37, Mo 1.46, V 0.28, Fe 余量, 其原子分数(%)为: C 3.73, Si 1.01, Mn 0.50, Cr 9.72, Mo 0.82, V 0.30, Fe 余量. 3 种热处理工艺如表 1 所示. 将退火态样品在 $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ 奥氏体化 30 min 后油淬, 保留部分淬火态试样, 其余试样在液氮罐中保温 8 h 后取出, 保留部分深冷处理后的试样, 其余试样在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 回火 2 h.

表 1 SDC99 钢的热处理工艺和硬度及残余奥氏体含量

Table 1 Heat treatment processes of SDC99 steel and hardness, volume fraction of retained austenite

Process	Heat treatment	Hardness / HRC	$V_r / \%$
Quenching	Quenching, $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min	62	21.1
DCT	Quenching, $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min+	64	7.4
	DCT, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h		
Tempering	Quenching, $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 min+	63	5.4
	DCT, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 8 h+		
	tempering, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h		

Note: DCT—deep cryogenic treatment, V_r —volume fraction of retained austenite

将3种热处理试样线切割成尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的样品, 用HD 9-45硬度计测量Rockwell硬度以表征材料宏观性能的变化. 用D/max-2200型XRD进行物相分析. 测试采用旋转Cu靶, 波长为 $1.5418 \times 10^{-10}\text{ m}$, 扫描角度为 $30^\circ \sim 110^\circ$, 扫描速度 $1^\circ/\text{min}$. 残余奥氏体体积分数采用下式计算^[15]:

$$V_\gamma = \frac{1 - V_c}{1 + (R_\gamma/R_\alpha) \times (I_\gamma/I_\alpha)} \quad (1)$$

式中, I_γ , I_α 分别为奥氏体与马氏体衍射线的积分强度, R_γ , R_α 分别为奥氏体和马氏体的结构因子, V_c 是碳化物体积分数. 由于碳化物体积分数较少, 计算中将其忽略.

用MH-3 Vickers硬度计在试样上作显微硬度标记, 采用Supra 40型带能谱(EDS)的场发射扫描电子显微镜原位观察DCT前后微观组织形貌. 利用LEAP 4000X HR型3DAP分析淬火、深冷、回火态试样的元素空间分布. 将3种热处理样品用线切割加工成 $0.5\text{ mm} \times 0.5\text{ mm} \times 55\text{ mm}$ 的针状, 采用两步电解抛光方法得到实验所需要的针尖状试样^[16]. 3DAP采集的数据使用Posap软件进行后处理. 用JMat Pro[®]热力学软件计算平衡态的碳化物种类和数量.

2 实验结果与分析

2.1 硬度及相组成

高碳高合金钢SDC99分别经 1030°C 淬火、 -196°C 保温8 h, 210°C 回火2 h后的硬度如表1所示. 由表可知, SDC99淬火态硬度为62 HRC, 深冷处理后硬度为64 HRC, 较淬火态上升了2 HRC, 这是由于残余奥氏体转变为马氏体所致. 210°C 回火后, 试样硬度略下降至63 HRC, 较深冷处理下降了1 HRC. 低温回火时, 碳化物从马氏体中析出, 降低了基体的含碳量, 因此试样硬度较深冷态略低.

图1所示为淬火、深冷和回火3种试样的XRD谱, 选择马氏体 $(200)_\text{M}$ 和 $(211)_\text{M}$ 晶面以及奥氏体 $(200)_\text{A}$, $(220)_\text{A}$ 和 $(311)_\text{A}$ 晶面的衍射线计算残余奥氏体体积分数^[17], 计算结果见表1. SDC99淬火态组织主要由隐晶马氏体、残余奥氏体和未溶碳化物组成, 其中残余奥氏体的体积分数为21.1%. 深冷后残余奥氏体的体积分数下降至7.4%, 较淬火态下降了13.7%, 因此, SDC99经深冷处理后硬度升高. 回火态试样残余奥氏体含量为5.4%, 较深冷态下降幅度不大, 这是由于深冷处理后仍未发生转变的残余奥氏体十分稳定, 且处于等轴压应力状态, 在后续回火过程中难以继续转变. 高合金钢中残余奥氏体含

量过高会降低材料强度, 但保留一定量的残余奥氏体可提高材料的强韧性和耐磨性^[18,19]. 因此, SDC99钢经深冷并回火处理后的性能优于常规热处理^[20].

在图1中, $(200)_\text{A}$, $(220)_\text{A}$ 和 $(311)_\text{A}$ 晶面的衍射线强度经深冷处理后显著降低, 回火后进一步下降, 而 $(200)_\text{M}$ 和 $(211)_\text{M}$ 晶面的衍射线强度不断升高. 深冷及回火后, 马氏体衍射峰逐渐变窄且峰位有所移动, 表明深冷处理后马氏体内的含C量发生变化^[21].

为了进一步分析C的偏聚及碳化物析出行为, 通过经验公式^[22]计算马氏体轴比(c/a)和马氏体中的含C量. 马氏体的结构为体心正方, 其晶面间距为:

$$d_{(hkl)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2)$$

选择 $(200)_\text{M}$ 和 $(112)_\text{M}$ 进行计算, 则:

$$a = 2d_{(200)} \quad (3)$$

$$c = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{d_{(112)}^2} - \frac{1}{2d_{(200)}^2}}} \quad (4)$$

$$\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{1}{d_{(200)}^2/d_{(112)}^2 - 1}} \quad (5)$$

又有 $c = a_0 + 0.116p$, $a = a_0 - 0.013p$ ^[22], 因此:

$$p = \frac{c - a}{0.129} \quad (6)$$

式中, h, k, l 为晶面指数, $d_{(hkl)}$ 为 (hkl) 晶面的晶面间距, a, c 为马氏体的晶格常数, a_0 为 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶格常数, p 为马氏体中含C量.

经计算, 淬火、深冷和回火3种热处理工艺后马氏体的轴比(c/a)分别为1.0289, 1.0278和1.0267, 马氏体中C的质量分数分别为0.64%, 0.61%和0.59%. 可见, 经深冷处理后基体中马氏体正方度下降, 晶

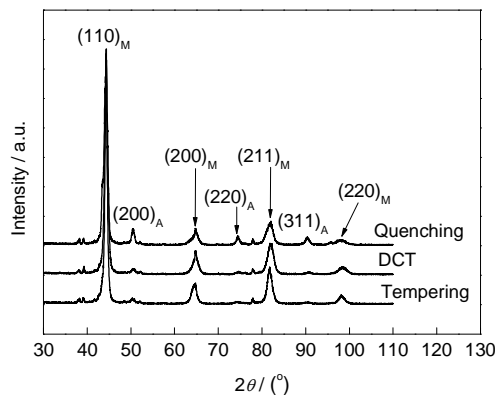


图1 不同热处理工艺后SDC99钢的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of SDC99 steel after different heat treatment processes (The subscripts M and A denote martensite and austenite, respectively)

格畸变减轻, 含C量较淬火态降低. 深冷过程中马氏体晶格收缩, 马氏体中的过饱和C原子在晶格内承受很大的应力, 处于热力学不稳定状态, 向缺陷处扩散或形成碳化物沉淀的趋势增大. 但由于深冷处理保温温度极低($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), 且C原子在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下难以扩散. 因此, 低温下马氏体相变引起的塑性变形使位错密度增加, 位错滑移过程中捕获C原子并带动其移动^[23]. 回火后基体含C量进一步降低, 表明低温回火过程中C原子可能继续向位错、孪晶等缺陷处偏聚或形成碳化物沉淀.

2.2 组织形貌

图2为SDC99钢经淬火和深冷处理后的SEM像. 为了研究深冷过程中是否有碳化物析出, 将图2a和c所示的位置经深冷处理后原位拍摄SEM像, 如图2b和d所示. 由图2a和c可知, SDC99淬火马氏体基体上分布着 $0.2\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 左右的碳化物. 由图2b和d可见, 经深冷处理后, 部分细小碳化物已经脱落, 但未发现新生的纳米级碳化物颗粒, 证实深冷处理过程不发生显著碳化物析出现象, 深冷后碳化物析出应发生在回火过程中^[24].

2.3 3DAP分析

用3DAP获得的淬火态SDC99钢主要合金元素C, Cr, Mo和V原子的空间分布如图3所示. 样品中C, Cr, Mo, V, Si, Mn等的原子分数分别为1.63%, 5.04%, 0.69%, 0.13%, 1.13%, 0.29%. 因此, 所截取区

域主要为具有过饱和C的淬火马氏体相. 由图3可见, 钢中主要合金元素Cr, Mo, V分布均匀, 而C元素在局部区域出现偏聚, 这是因为SDC99钢的合金元素含量高, 马氏体开始转变温度 M_s 为 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[25], 高于室温, 试样淬火后发生自回火^[26], C原子短程扩散并偏聚至位错等缺陷处, Cr无法形成合金碳化物析出. 因此, 淬火态试样中合金元素分布均匀, 仅C原子出现微弱偏聚.

为了进一步研究C原子在该截取部位的分布情

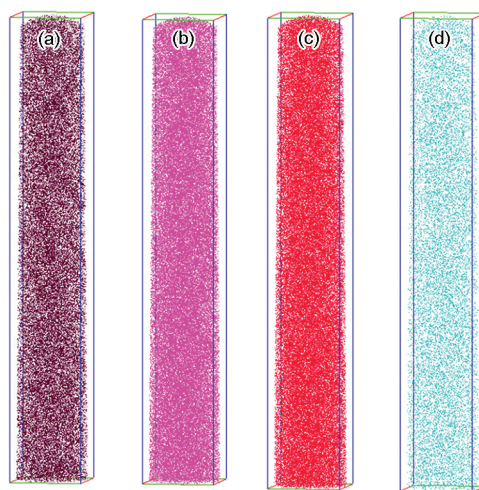


图3 淬火态SDC99钢中不同元素的原子空间分布图

Fig.3 Spatial distributions of C (a), Cr (b), Mo (c) and V (d) in quenched SDC99 steel (The box size is $38\text{ nm}\times 38\text{ nm}\times 250\text{ nm}$)

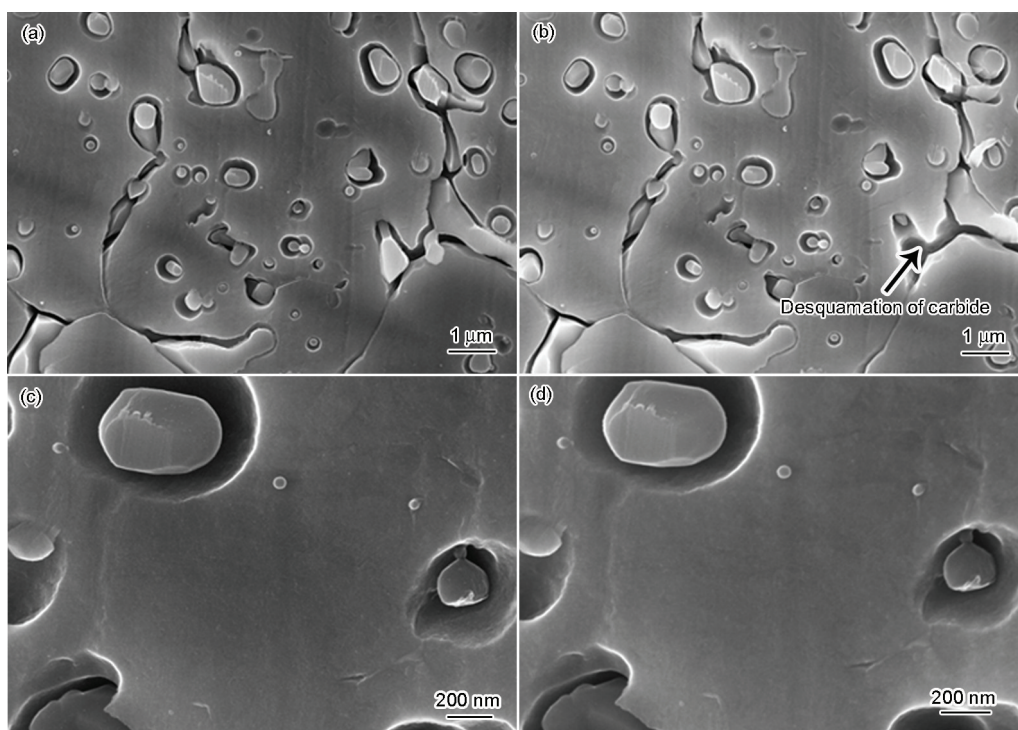


图2 SDC99钢经淬火和深冷处理后的SEM像

Fig.2 SEM images of SDC99 steel after quenching (a, c) and DCT (b, d) at low (a, b) and high (c, d) magnification

况和浓度变化, 将图3中的C原子进行三维原子重构, 得到C原子分数分别为4.0%、4.5%和5.0%的等浓度面空间分布图, 如图4所示. C原子在该截取部位的分布较为均匀, 仅有部分区域含C量大于4.0%, 其原因是淬火前保温过程使C等合金元素充分固溶于基体中, 淬火时为获得马氏体组织, 冷速较快, 使C等合金元素仍保持高温时的过饱和状态. 但高碳高合金钢淬火至室温时保留了部分残余奥氏体, 因此, 该C原子浓度较高的区域可能是残余奥氏体相.

图5为淬火并经 -196°C , 8 h深冷处理后SDC99

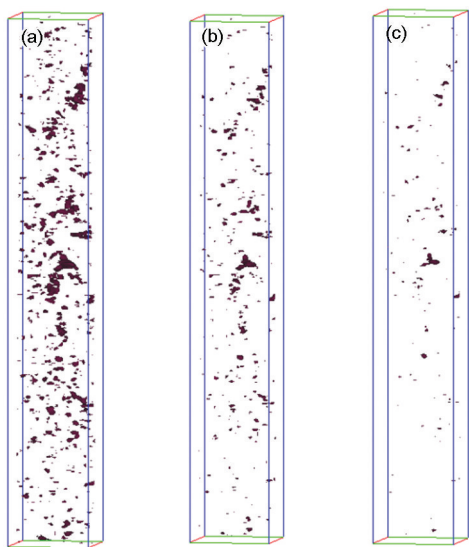


图4 淬火态SDC99钢中C元素不同等浓度面的三维原子探针(3DAP)图

Fig.4 3DAP carbon atom maps in quenched SDC99 steel with C isoconcentrations of 4.0% (a), 4.5% (b) and 5.0% (c) (The box size is $38\text{ nm}\times 38\text{ nm}\times 250\text{ nm}$)

钢中不同元素的原子空间分布图. 由图可见, 深冷处理后, C元素出现明显偏聚, V元素微量偏聚于C原子浓度较高的区域, 但Cr和Mo等元素并未形成显著偏聚区. V是强碳化物形成元素, 与C有极强的化合力, 因此易与C发生共偏聚. 而Cr和Mo为中强碳化物形成元素, 与C的结合能力不及V.

深冷处理过程中, 残余奥氏体在温度和应力的作用下转变为马氏体, C原子的偏聚可能有2种原因: (1) 深冷过程中的马氏体相变引发塑性变形, 导致体系中位错数量增加^[27], 位错滑移带动C原子移动^[23]; (2) 在强烈的应力作用下, 残余奥氏体转变为孪晶马氏体^[15,28], 升温至室温过程中C原子在孪晶/基体界面处偏聚. 为了进一步研究该处C的偏聚区, 截取长度为40 nm的区域分析其含C量, 结果如图6所示. 由图可见, 截取区域平均含C量接近4%, 远远低于渗碳体(25%)或 ϵ -碳化物(25%~33%), 且C的分布没有形成典型的碳化物形态, 因此该区域可能的相或组织结构为残余奥氏体和孪晶马氏体结构或者仅仅为C原子在界面或缺陷处的偏聚.

将所截取区域进行三维原子重构, 分析其C原子分数分别为4.0%、4.5%和5.0%的等浓度面, 结果如图7所示. 由图可见, C原子呈平行片状偏聚, 而这些不同浓度的偏聚区域之间约有5~10 nm间距. 一般而言, 块体残余奥氏体的C含量为2.5%~5.6%. 该偏聚区域体积分数约占整个组织的40%~50%, 对于经过深冷处理后的SDC99钢而言, 组织中仅含有7.4%残余奥氏体, 可见该区域不可能为残余奥氏体相. Gavriljuk等^[23]通过Mossbauer谱线研究认为, 深冷过程中低温马氏体相变产生的塑形变形诱使C原

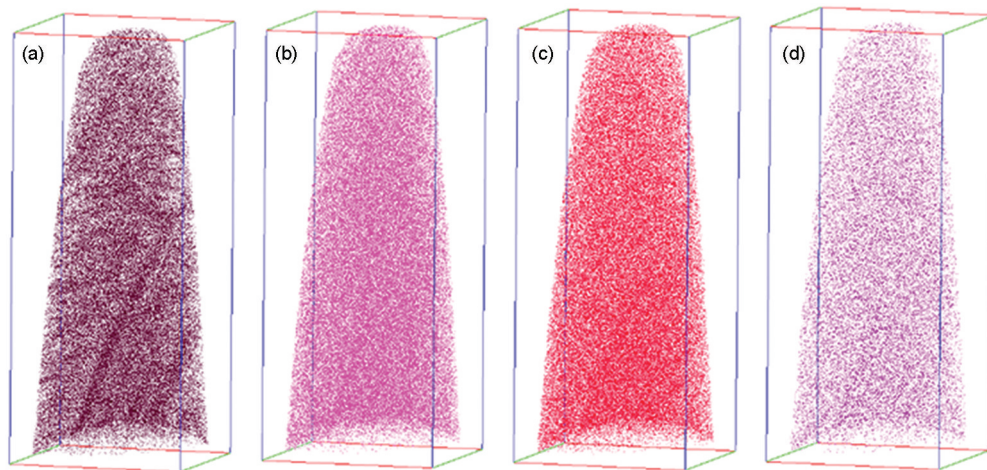


图5 经过淬火和深冷处理后SDC99钢中不同元素的原子空间分布图

Fig.5 Spatial distributions of C (a), Cr (b), Mo (c) and V (d) in SDC99 steel after quenching and DCT (The box size is $76\text{ nm}\times 73\text{ nm}\times 185\text{ nm}$)

子向位错处移动, 但图7中C原子呈片状平行偏聚, 与位错处偏聚形态不符。

考虑到深冷处理过程中, 残余奥氏体向马氏体转变, 新生马氏体由于含C量高, 且低温下C原子扩散困难, 因此其亚结构为孪晶, 这为C原子的偏聚提供了大量界面。同时, 低温下马氏体晶格收缩, 马氏体中的过饱和C原子在晶格内承受很大的压应力, 在长时间的应力作用下, 易偏聚在孪晶界面处, 这种富C的原子偏聚区可理解为碳化物相析出前的预沉淀, 类似于Al-Cu合金在时效过程所形成的溶质原子团聚区Gunier-Preston (G.P.)区。

图8a为深冷处理并210℃回火2h后SDC99钢中C原子的空间分布图。由图可知, 试样中C偏聚区有2种形态: 一是试样下部的多个片状富C区(Area I), 对该区域进行原子浓度分析(图8b), 该区域C浓

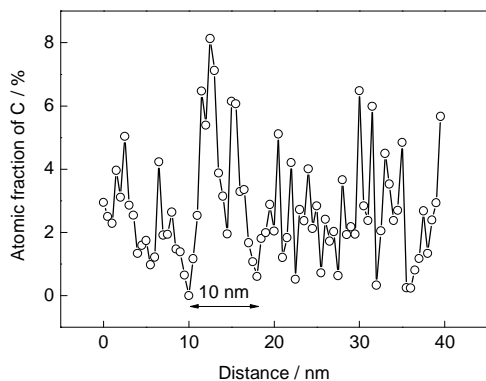


图6 经淬火和深冷处理后SDC99钢的C元素浓度曲线

Fig.6 Carbon content curve of SDC99 steel after quenching and DCT

度最高为14%, 为深冷处理时的C偏聚区在回火过程中进一步偏聚而形成的富C相, 其厚度为10 nm。但富C区中Cr元素含量与基体相近, 富C区/基体界面处Cr元素浓度最高达14%。非碳化物形成元素Si在该区域与基体的界面上偏聚, 阻碍了该区域的富C相长大过程。二是顶端约60 nm×60 nm×20 nm的区域(Area II), 形成了合金碳化物。图8c为该区域合金元素的浓度分布, 该碳化物富Cr和Mo, 计算其原子比, 碳化物类型为 $M_{23}C_6$, 这与Jmat Pro[®]计算所得低温下回火易析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物的结果一致, 如图9所示。

3 分析讨论

高碳高合金钢SDC99马氏体转变终了温度 M_f 在室温以下, 约为-30℃^[29]。因此, 其淬火态组织由淬火马氏体、残余奥氏体和少量共晶碳化物组成。淬火马氏体是C与合金元素在 α -Fe中的过饱和固溶体, 3DAP观察到淬火态组织C元素分布较为均匀(平均含C量为1.6%, 原子分数), 仅有部分区域C原子浓度较高(>4.0%, 原子分数), 推测该区域可能为残余奥氏体(17.6%, 体积分数)。残余奥氏体是亚稳相, 硬度较低, 在应力增大和温度降低时易转变为硬度较高的马氏体。

将淬火态SDC99试样在-196℃的液氮中深冷处理时, 由于温度降低和应力增大^[15], 约9.9%的残余奥氏体转变为马氏体, 使试样硬度升高。但深冷处理不能使残余奥氏体完全消除, 仍有7.7%残余奥氏体未转变。残余奥氏体属于fcc结构, 其层错能

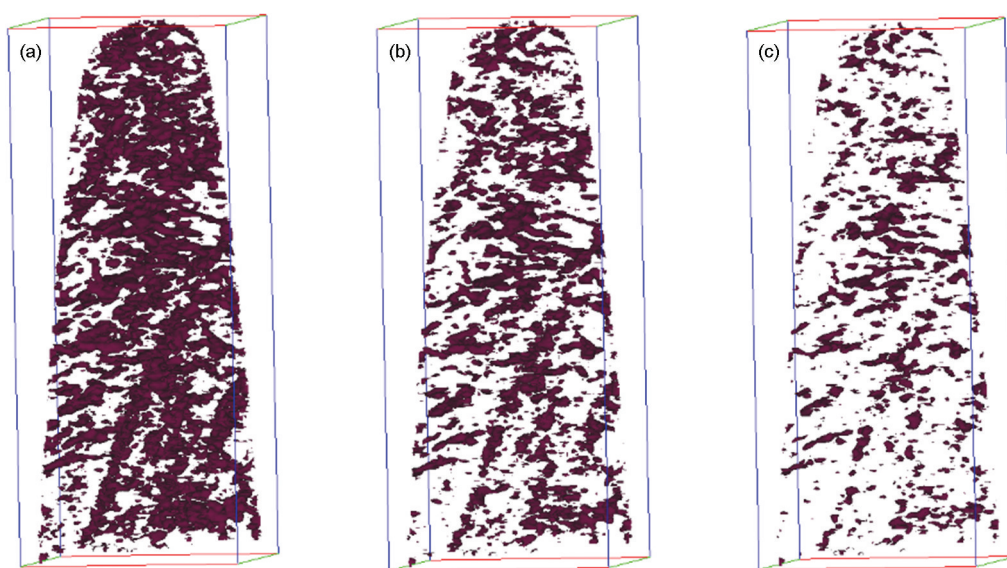


图7 经过淬火和深冷处理后SDC99钢的C元素不同等浓面的3DAP图

Fig.7 3DAP carbon atom maps of SDC99 steel after quenching and DCT with C isoconcentrations of 4.0% (a), 4.5% (b) and 5.0% (c) (The box size is 76 nm×75 nm×243 nm)

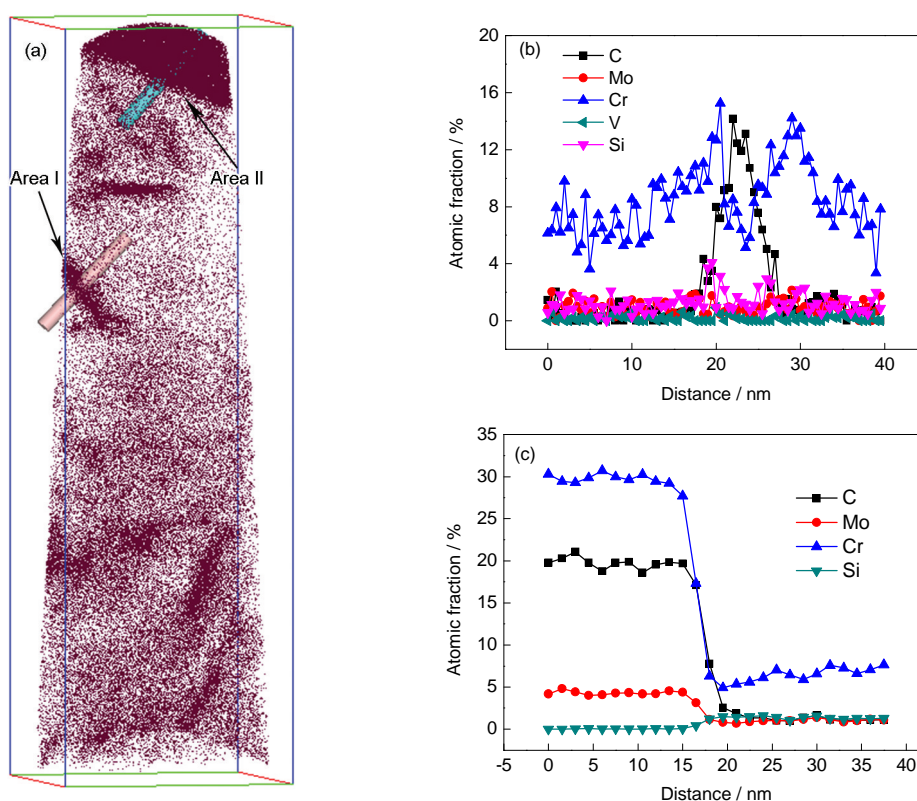


图8 经过深冷处理和210 °C回火2 h后 SDC99 钢的C原子空间分布图及不同区域的合金原子浓度

Fig.8 Spatial distribution of C atom (a) and the content curves of alloy elements at areas I (b) and II (c) in SDC99 steel after DCT and tempering at 210 °C for 2 h (The box size of Fig.8a is 76 nm×75 nm×243 nm)

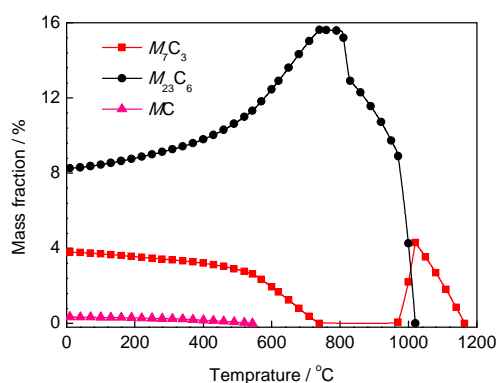


图9 JMat Pro®计算获得的SDC99 钢平衡态碳化物含量

Fig.9 Type and quantity of carbides in SDC99 steel calculated by JMat Pro®

低,在深冷过程中因急冷造成的宏观收缩使晶格中的堆垛面滑移,因此新生马氏体的亚结构为微细孪晶^[28],新生的孪晶马氏体为过饱和C原子的偏聚提供了位置。需要指出的是,C原子扩散能力随温度下降而指数型下降,低温下C原子无法受到热激活而扩散。但是,马氏体相变过程中的塑性变形引入大量位错^[23],位错在滑移过程中可捕获C原子,低温下被“冻结”的C原子通过位错的运动而移动。在由深冷温度恢复到室温过程中,当温度高于-50 °C时,C

原子可获得足够的热激活,可以沿晶界向外发生扩散,但在此温度下C原子的扩散仍较为困难,扩散距离极短,C原子易于沿着孪晶面或位错等扩散的“短程通道”处偏聚,可为回火时的碳化物析出、长大提供有效形核核心。由3DAP结果可见,偏聚区域约为5~10 nm,偏聚处碳原子浓度接近4% (原子分数)。而深冷温度或室温下Fe, Cr, Mo和V等合金原子无法扩散,因此无法形成碳化物。

210 °C回火过程中,随着温度升高,C原子活动能力增强,而Cr, Mo等合金原子也可获得足够的热激活而发生扩散。这是由于深冷过程中,残余奥氏体大量转变为孪晶马氏体^[15]。但低温下合金元素扩散困难,仅C原子可在回复至室温时扩散,因此无法形成合金碳化物析出。但深冷过程中形成的孪晶、位错亚结构为碳化物的形核提供了有效的形核位置。210 °C回火时,一方面,C原子在深冷过程中形成的C偏聚区继续富集,可形成10 nm左右的片状富C相,其中C原子浓度高达14% (原子分数),同时Cr元素已具备一定的扩散能力。另一方面,C与Fe, Cr, Mo, V等合金原子形成了具有一定化学计量比的 $M_{23}C_6$ 型碳化物。该温度下析出的合金碳化物尺寸

极小,且弥散分布于基体中,可提高高碳高合金钢的耐磨性能^[30]。此外,低温回火后基体中仍保留了5.2%的残余奥氏体。这些经深冷、回火后仍未转变的残余奥氏体是相当稳定的组织,通常呈薄膜状分布于马氏体周围,可起到缓和应力、提高材料韧性的作用,有利于提高钢的耐磨性。

4 结论

(1) 高碳高合金钢 SDC99 经 1030 °C 淬火至室温,残余奥氏体体积分数为 21.1%。由于发生自回火,C 原子出现微弱偏聚。

(2) 经淬火及-196 °C, 8 h 深冷处理后,残余奥氏体部分转变为马氏体,其体积分数下降至 7.4%。C 原子偏聚于新生马氏体晶界,在由深冷温度恢复到室温过程中,C 原子进一步偏聚,形成 5~10 nm 厚的平行片状偏聚区,但并未以碳化物形式析出。

(3) 经淬火、-196 °C, 8 h 深冷处理和 210 °C, 2 h 回火后,残余奥氏体体积分数为 5.4%。深冷处理时偏聚于新生孪晶马氏体晶界的 C 原子或进一步富集形成厚度约 10 nm 的富 C 相,或与 Cr 和 Mo 等合金元素形成 $M_{23}C_6$ 碳化物,该纳米级碳化物弥散分布于基体中,是使高碳高合金钢深冷处理后耐磨性显著提高的关键原因。

感谢上海大学分析测试中心在 3DAP 测试方面提供的帮助和材料科学与工程学院黎军副教授对论文修改提出的宝贵意见。

参考文献

- [1] Baldissera P, Delprete C. *Open Mech Eng J*, 2008; 2(8): 1
- [2] Huang J Y, Zhu Y T, Liao X Z, Beyerlein I J, Bourke M A, Mitchell T E. *Mater Sci Eng*, 2003; A339: 241
- [3] Das D, Dutta A K, Toppo V, Ray K K. *Mater Manuf Processes*, 2007; 22: 47
- [4] Meng F, Tagashira K, Azuma R, Sohma H. *ISIJ Int*, 1994; 34: 205
- [5] Li S H, Deng L H, Wu X C, Wang H B, Min Y A. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 6899
- [6] Li S H, Deng L H, Wu X C, Wang H B, Min Y A, Min N. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 7950
- [7] Li S H, Min N, Deng L H, Wu X C, Min Y A, Wang H B. *Mater Sci Eng*, 2011; A528: 1247
- [8] Li S H, Min N, Li J W, Wu X C, Li C H, Tang L L. *Mater Sci Eng*, 2013; A575: 51
- [9] Tyshchenko A I, Theisen W, Oppenkowski A, Siebert S, Razumov

O N, Skoblik A P. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 7027

- [10] Zhu C, Cerezo A, Smith G D W. *Ultramicroscopy*, 2009; 109: 545
- [11] Wilde J, Cerezo A, Smith G D W. *Scr Mater*, 2000; 43: 39
- [12] Liu Q D, Liu W Q, Wang Z M, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1281
(刘庆冬, 刘文庆, 王泽民, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1281)
- [13] Liu Q D, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1288
(刘庆冬, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1288)
- [14] Liu Q D, Chu Y L, Peng J C, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2009; 45: 1297
(刘庆冬, 褚于良, 彭剑超, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2009; 45: 1297)
- [15] Matteo V, Karen P, Marcel A J S. *Acta Mater*, 2014; 65: 383
- [16] Liu Q D, Liu W Q, Wang Z M, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 786
(刘庆冬, 刘文庆, 王泽民, 周邦新. 金属学报, 2008; 44: 786)
- [17] Xie Z J, Ren Y Q, Zhou W H, Yang J R, Shang C J, Misra R D K. *Mater Sci Eng*, 2014; A603: 69
- [18] Clarke A J, Speer J G, Miller M K, Hackenberg R E, Edmonds D V, Matlock D K, Rizzo F C, Clarke K D, Moor E De. *Acta Mater*, 2008; 56: 16
- [19] Gao G H, Zhang H, Gui X L, Luo P, Tan Z L, Bai B Z. *Acta Mater*, 2014; 76: 425
- [20] Li S H, Xie Y Z, Wu X C. *Cryogenics*, 2010; 50: 89
- [21] Duan C Z, Wang M J. *J Iron Steel Res*, 2008; 20(8): 38
(段春争, 王敏杰. 钢铁研究学报, 2008; 20(8): 38)
- [22] Kurdjumov G V. *Metall Trans*, 1976; 7A: 999
- [23] Gavriljuk V G, Theisen W, Sirosh V V, Polshin E V, Kortmann A K, Mogilny G S, Petrov Y N, Tarusin Y V. *Acta Mater*, 2013; 61: 1705
- [24] Tyshchenko A I, Theisen W, Oppenkowski A, Siebert S, Razumov O N, Skoblik A P, Sirosh V A, Petrov Y N, Gavriljuk V G. *Mater Sci Eng*, 2010; A527: 7027
- [25] Li J W, Tang L L, Li S H, Wu X C. *Mater Des*, 2013; 47: 653
- [26] Liu Q D, Chu Y L, Wang Z M, Liu W Q, Zhou B X. *Acta Metall Sin*, 2008; 44: 1281
(刘庆冬, 褚于良, 王泽民, 刘文庆, 周邦新. 金属学报, 2008; 44: 1281)
- [27] Li S H, Deng L H, Wu X C, Min Y A, Wang H B. *Cryogenics*, 2010; 50: 754
- [28] Li S Y, Liu T Z, Li G. *Mater Rev*, 2003; 17(8): 80
(李士燕, 刘天佐, 李 钢. 材料导报, 2003; 17(8): 80)
- [29] Li J W, Feng Y, Tang L L, Wu X C. *Mater Lett*, 2013; 100: 274
- [30] Li S H. *PhD Dissertation*, Shanghai University, 2011
(李绍宏. 上海大学博士学位论文, 2011)

(责任编辑:罗艳芬)